

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 08 579.3

Anmeldetag: 27. Februar 2003

Anmelder/Inhaber: Wacker-Chemie GmbH, München/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Stabilisierung ungesättigter Organosiliziumverbindungen

IPC: C 07 F 7/18

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 5. Dezember 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Verfahren zur Stabilisierung ungesättigter Organosiliziumverbindungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Stabilisierung von
5 ungesättigten Organosiliciumverbindungen.

Siliziumorganische Verbindungen mit ungesättigten organischen
funktionellen Gruppen, wie z.B. Vinyl-, Acryl- oder
Methacrylgruppen finden weitverbreitete Anwendung als
10 Haftvermittler zwischen anorganischen und organischen
Materialen, so z.B. in Schichten für Glasfasern, als
Quervernetzer in organischen Polymeren, oder auch zur
Behandlung von Füllstoffen.

Herstellungsverfahren für derartige Verbindungen umfassen z.B.
15 die durch Metallverbindungen katalysierte Reaktion zwischen
Silanen mit SiH-Bindungen und (ggf. mehrfach) ungesättigten
organischen Verbindungen (im Folgenden auch als
Hydrosilylierung bezeichnet), oder auch die Umsetzung von
halogenalkylsubstituierten Alkoxy silanen mit Salzen der Acryl-
20 oder Methacrylsäure (im Folgenden auch als Nucleophile
Substitution bezeichnet). All diesen Prozessen ist gemeinsam,
dass sie exotherm unter erhöhten Temperaturen ablaufen. Dadurch
besteht während der Reaktion die Gefahr einer Polymerisation
der Produkte durch Reaktion der ungesättigten organischen
25 Gruppe, wodurch Produkt verloren geht und verwendete
Reaktionsapparaturen aufwendig gereinigt werden müssen.

Darüber hinaus werden die ungesättigte organische Gruppen
tragenden Silane zumeist noch durch Destillation gereinigt,
wobei durch die dazu notwendige thermische Belastung ebenfalls
30 eine erhebliche Polymerisationsgefahr besteht. Schließlich
besteht auch während der Lagerung dieser Verbindungen die
Gefahr der Polymerisation.

Zahlreiche Verfahren zur Verhinderung der Polymerisation von
ungesättigte organische Gruppen tragenden siliziumorganischen
35 Verbindungen beinhalten die Verwendungen von so genannten

Radikalpolymerisations-Inhibitoren. Diese Verbindungen werden verwendet während der Herstellung - unabhängig vom Herstellungsweg - während der destillativen Aufarbeitung und während der Lagerung der ungesättigte Gruppen tragenden

5 Organosiliziumverbindungen.

In US 5,145,979 wird eine Mischung aus einem sterisch gehinderten Phenol, einem aromatischen Amin und/oder einem Alkylamin bei der Herstellung ungesättigte organische Gruppen aufweisender Organosiliziumverbindungen durch Hydrosilylierung 10 als stabilisierend beschrieben. In DE 4 437 667 A1, EP 0 483 479 A1 oder auch EP 0 483 480 A1 wird die Verwendung von *N,N'*-Diphenyl-*p*-phenylen diamin („DPPA“) zur Stabilisierung während der Herstellung ungesättigter Organosiliziumverbindungen durch

nucleophile Substitution beschrieben.

15 In EP 1 004 587 A2 wird die Kombination zweier unterschiedlicher Polymerisationsinhibitoren, bestehend aus einer Verbindung aus der Klasse von *N,N'*-disubstituierten *p*-Phenylen diaminen und einer Verbindung aus der Klasse der 2,6-Di-tert.-butyl-4-alkyl-phenole, beschrieben.

20 In EP 708 081 B1 wird dagegen die Verwendung von *N,N'*-disubstituierten *p*-Chinodiiminen, allein oder in Kombination mit anderen, stabilisierend wirkenden Verbindungen, bei der Herstellung von ungesättige Gruppen aufweisenden

Organosiliziumverbindungen durch nucleophile Substitution, 25 beschrieben.

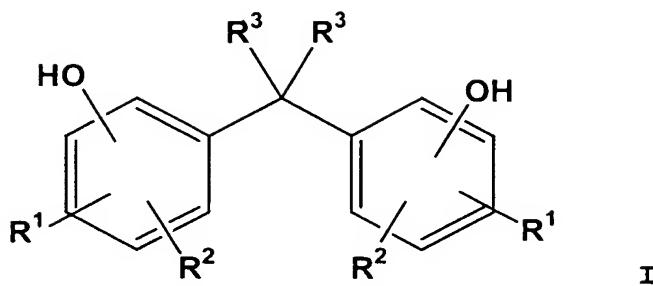
Allen Verfahren, in denen mehrere Inhibitoren eingesetzt werden, ist gemeinsam, daß einer der eingesetzten Polymerisationsinhibitoren einen sehr hohen Siedepunkt aufweist und damit den Sumpf stabilisiert, während ein weiterer ähnlich 30 flüchtig ist, wie das zu destillierende Produkt und damit die Gasphase stabilisiert. Allerdings führt der Einsatz von Aminen wie *N,N'*-Diphenyl-*p*-phenylen diamin oder aminogruppenhaltigen sterisch gehinderten Phenolen, wie z.B. 2,6-Dialkyl-4-*N,N*-dialkylaminomethylphenolen unter den thermischen Berdingungen 35 der Destillation zur Bildung flüchtiger aminischer

Verunreinigungen, die dazu führen, daß die destillierten Produkte gelb gefärbt sind und einen unangenehmen, an Fisch erinnernden Geruch aufweisen.

Den beschriebenen Verfahren ist darüber hinaus der Nachteil gemeinsam, dass relativ große Mengen an stabilisierender Verbindung(en) zugesetzt werden muss, dass diese Verbindungen oft recht teuer sind und dass die beschriebenen Verfahren oftmals - wie ein in Berührung bringen mit einem Sauerstoff enthaltenden Gasgemisch - sicherheitstechnisch als kritisch zu beurteilen sind. Darüber hinaus besteht bei den meisten beschriebenen Verbindungen trotz eines auf ungesättigte Organosiliziumverbindungen ausgeübten stabilisierenden Effektes eine Restgefahr, dass die ungesättigte Organosiliziumverbindung polymerisiert und dadurch verloren wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, Verbindungen zu finden, die schon in geringster Menge hocheffizient die Polymerisation von ungesättigten Organosiliziumverbindungen verhindern und damit ressourcenschonend sind, ohne durch Bildung färbender oder geruchtragender Verbindungen die Qualität des Produktes zu beeinflussen. Insbesondere sollte diese Aufgabe gelöst werden für die Destillation von Rohreaktionsmischungen von ungesättigte Gruppen aufweisenden Organosiliziumverbindungen, die erhalten wurden durch Umsetzung von Halogenalkylsilanen mit Salzen ungesättigter organischer Säuren. Diese Aufgaben konnten mit der vorliegenden Erfindung gelöst werden.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel I



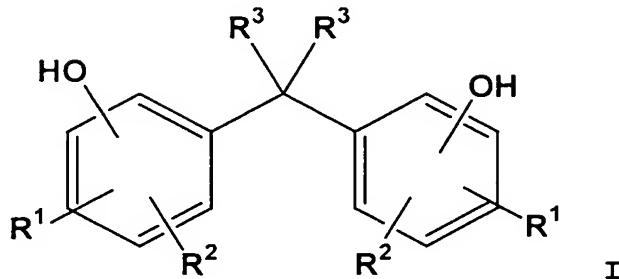
zur Stabilisierung von ungesättigten, siliziumhaltigen Verbindungen während der Herstellung und/oder Destillation und/oder Lagerung, wobei die ungesättigte Gruppen tragenden Organosiliziumverbindungen erhalten werden durch die Reaktion von Halogenalkylsilanen mit Salzen ungesättigter Säuren, hervorragend geeignet sind und ohne Anwesenheit weiterer Stabilisatoren zu hochreinen, farblosen und bis auf den 10 Eigengeruch geruchlosen Produkten führt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Stabilisierung von ungesättigte Gruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen der Formel **II**

15 $H_2C=C(R^4)[C(O)O]_w(O)_x-(R^5)_y-Si(R^6)_z(OR^7)_{3-z}$ **II**,

während der Herstellung und/oder Destillation und/oder Lagerung, wobei R^4 ein Wasserstoffatom oder einen linearen oder 20 verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen darstellt, R^5 einen linearen, zyklischen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1-40 Kohlenstoffatomen darstellt, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome, ausgewählt aus den Elementen Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphor, 25 enthalten kann, R^6 und R^7 lineare, zyklische oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1-10 Kohlenstoffatomen bedeuten und w die Werte 0 oder 1, x die Werte 0 oder 1, y die Werte 0 oder 1 und z die Werte 0, 1 oder 2 annehmen können, wobei w und x nicht beide gleichzeitig 1 sein dürfen, wobei die Verbindungen 30 der Formel **II** erhalten wurden durch Umsetzung eines

Halogenalkylsilans mit einem Salz einer ungesättigten organischen Säure, mit Verbindungen der allgemeinen Formel I



5

wobei R¹ und R² gleiche oder verschiedene lineare oder verzweigte Alkylketten mit 1-20 Kohlenstoffatomen bedeuten und die Reste R³ gleiche oder verschiedene Substituenten, ausgewählt aus den Gruppen Wasserstoff oder lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 - 20, darstellen.

Dabei bedeuten R¹ und R² in Formel I gleiche oder verschiedene lineare oder verzweigte Alkylketten mit 1-20 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls Heteroatome wie Sauerstoff, Schwefel, Phosphor oder Stickstoff enthalten können. Bevorzugt sind verzweigte Alkylreste wie der Isopropyl-, iso-Butyl- oder der tert.-Butylrest, besonders bevorzugt ist der tert.-Butylrest. Die Reste R¹, R² und die Hydroxygruppe können in den

erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I beliebige Positionen am aromatischen Kern einnehmen, bevorzugt befinden sich die Hydroxygruppe und die Methylenbrücke in *ortho*- oder *para*-Position zueinander und die Reste R¹ und R² befinden sich bevorzugt in *meta*- oder *para*-Position zueinander.

Bei den Resten R³ handelt es sich um gleiche oder verschiedene Substituenten, ausgewählt aus den Gruppen Wasserstoff oder lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 - 20 Kohlenstoffatomen, die gesättigt oder ungesättigt und/oder mit Heteroatomen substituiert sein können. Bevorzugt handelt es sich bei den Resten R³ um Wasserstoff oder um lineare oder

verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1-4 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt um Wasserstoff.

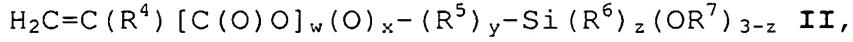
Beispiele für die erfindungsgemäß einsetzbaren Verbindungen sind 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert.-butylphenol), 2,2'-

5 Methylen-bis-(3,5-di-tert.-butylphenol), 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-isopropylphenol) und 2,2'-Methylen-bis-(3,5-di-isopropylphenol). Insbesondere bevorzugt ist die Verwendung von 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert.-butylphenol), erhältlich unter den Handelsbezeichnungen Ionox 220 (Degussa AG) und Ralox 02 S

10 (Raschig GmbH).

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind besonders geeignet zur Stabilisierung ungesättigter Organosiliziumverbindungen der Formel

15



wobei R^4 ein Wasserstoffatom oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen

20 darstellt, R^5 einen linearen, zyklischen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1-40 Kohlenstoffatomen darstellt, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome, ausgewählt aus den Elementen Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphor enthalten kann, R^6 und R^7 lineare, zyklische oder verzweigte 25 Kohlenwasserstoffreste mit 1-10 Kohlenstoffatomen bedeuten und w die Werte 0 oder 1, x die Werte 0 oder 1, y die Werte 0 oder 1 und z die Werte 0, 1 oder 2 annehmen können, wobei w und x nicht beide gleichzeitig 1 sein dürfen.

30 Beispiele für ungesättigte Gruppen aufweisende Organosiliziumverbindungen der Formel **II**, die mit den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel **I** stabilisiert werden können, sind Acrylsilane, wie z.B. Acryloxymethyltrimethoxysilan, Acryloxymethyltriethoxysilan, 35 Acryloxymethyltriphenyloxysilan,

- Acryloxymethyltriisopropoxysilan, Acryloxymethyltris(2-methoxyethoxy)silan, Acryloxymethyl(methyl)dimethoxysilan, Acryloxymethyl(methyl)diethoxysilan, Acryloxymethyl(methyl)diphenyloxysilan,
- 5 Acryloxymethyl(methyl)diisopropoxysilan, Acryloxymethyl(methyl)bis(2-methoxyethoxy)silan, Acryloxymethyl(dimethyl)methoxysilan, Acryloxymethyl(dimethyl)ethoxysilan, Acryloxymethyl(dimethyl)phenyloxysilan,
- 10 Acryloxymethyl(dimethyl)isopropoxysilan, Acryloxymethyl(dimethyl)(2-methoxyethoxy)silan, 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Acryloxypropyltriethoxysilan, 3-Acryloxypropyltriphenyloxysilan, 3-Acryloxypropyltriisopropoxysilan, 3-Acryloxypropyltris(2-methoxyethoxy)silan, 3-Acryloxypropyl(methyl)dimethoxysilan, 3-
- 15 Acryloxypropyl(methyl)diethoxysilan, 3-Acryloxypropyl(methyl)diphenyloxysilan, 3-Acryloxypropyl(diisopropoxysilan, 3-Acryloxypropyl(bis(2-methoxyethoxy)silan, 3-
- 20 Acryloxypropyl(dimethyl)methoxysilan, 3-Acryloxypropyl(dimethyl)ethoxysilan, 3-Acryloxypropyl(dimethyl)phenyloxysilan, 3-Acryloxypropyl(dimethyl)isopropoxysilan, 3-Acryloxypropyl(dimethyl)(2-methoxyethoxy)silan oder auch
- 25 Methacrylsilane wie z.B. Methacryloxymethyltrimethoxysilan, Methacryloxymethyltriethoxysilan, Methacryloxymethyltriphenyloxysilan, Methacryloxymethyltriisopropoxysilan, Methacryloxymethyltris(2-methoxyethoxy)silan, Methacryloxymethyl(methyl)dimethoxysilan,
- 30 Methacryloxymethyl(methyl)diethoxysilan, Methacryloxymethyl(methyl)diphenyloxysilan, Methacryloxymethyl(diisopropoxysilan, Methacryloxymethyl(bis(2-methoxyethoxy)silan, Methacryloxymethyl(dimethyl)methoxysilan,
- 35 Methacryloxymethyl(dimethyl)ethoxysilan,

- Methacryloxyethyl(dimethyl)phenyloxysilan,
- Methacryloxyethyl(dimethyl)isopropoxysilan,
- Methacryloxyethyl(dimethyl)(2-methoxyethoxy)silan, 3-
- Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-
- 5 Methacryloxypropyltriethoxysilan, 3-
- Methacryloxypropyltriphenyloxysilan, 3-
- Methacryloxypropyltriisopropoxysilan, 3-
- Methacryloxypropyltris(2-methoxyethoxy)silan, 3-
- Methacryloxypropyl(methyl)dimethoxysilan, 3-
- 10 Methacryloxypropyl(methyl)diethoxysilan, 3-
- Methacryloxypropyl(methyl)diphenyloxysilan, 3-
- Methacryloxypropyl(methyl)diisopropoxysilan, 3-
- Methacryloxypropyl(methyl)bis(2-methoxyethoxy)silan, 3-
- Methacryloxypropyl(dimethyl)methoxysilan, 3-
- 15 Methacryloxypropyl(dimethyl)ethoxysilan, 3-
- Methacryloxypropyl(dimethyl)phenyloxysilan, 3-
- Methacryloxypropyl(dimethyl)isopropoxysilan und 3-
- Methacryloxypropyl(dimethyl)(2-methoxyethoxy)silan.

- 20 Die erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen der Formel I können zur Stabilisierung von ungesättigten Organosiliziumverbindungen der Formel II während deren Herstellung, einer destillativen Reinigung oder auch zur Stabilisierung während einer länger (Monate oder Jahre)
- 25 dauernden Lagerung, eingesetzt werden.

Die destillative Reinigung eines Rohgemisches einer ungesättigte Gruppen aufweisenden Organosiliziumverbindung der Formel II unter Verwendung von Inhibitoren der allgemeinen Formel I kann nach allgemein bekannten Methoden erfolgen, z.B. durch Batch-Destillation aus einem Rührwerk mit oder ohne Rektifikationskolonne oder auch durch Kurzwegdestillation z.B. unter Verwendung eines Dünnschicht- oder Fallfilmverdampfers.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen der Formel I können in beliebiger Menge eingesetzt werden, vorausgesetzt, diese Menge ist ausreichend, um die Polymerisation der ungesättigten Organosiliziumverbindung der Formel II zu verhindern. Bevorzugt werden die Verbindungen der Formel I in einer Menge von 0,001 bis 1 Gewichtsprozent und besonders bevorzugt in einer Menge von 0,005 - 0,5 Gewichtsprozent bezogen auf die ungesättigte Gruppen tragende organische Siliziumverbindung der Formel II eingesetzt.

10

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I können entweder allein oder auch in Kombination mit einer oder mehreren weiteren Verbindungen in beliebiger Menge eingesetzt werden, von denen bekannt ist, dass sie die Polymerisation von ungesättigten Organosiliziumverbindungen der Formel II verhindern können. Beispiele für solche Verbindungen sind aromatische oder aliphatische Amine, wie z.B. *N,N*-Diphenyl-*p*-phenylen-diamin, oder andere sterisch gehinderte Phenole wie 2,6-Di-*tert.*-butyl-4-methylphenol, oder aromatische Ether oder Chinone, wie z.B. Hydrochinonmonomethylether oder Hydrochinon, oder organische Radikale wie z.B. 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxid („TEMPO“).

Bevorzugt werden diese Verbindungen in der gleichen Menge eingesetzt wie die Verbindungen der Formel I.
Der Einsatz der Verbindungen der Formel I allein ist besonders bevorzugt.

Die Herstellung der ungesättigte Gruppen aufweisenden ungesättigten Organosiliziumverbindungen der Formel II unter Verwendung der stabilisierenden Verbindungen der Formel I erfolgt durch Umsetzung einer Halogenalkylsiliziumverbindung mit dem Salz einer ungesättigten organischen Säure, ggf. in Anwesenheit eines Phasentransferkatalysators. Die Herstellung kann bei einer Temperatur von 80-160 °C erfolgen, bevorzugt bei 90-150 °C und besonders bevorzugt bei 100-120 °C. Die

- Herstellung kann bei einem beliebigen Druck erfolgen, bevorzugt bei 0,1-3 bar und besonders bevorzugt bei 250-1013 mbar.

Beispiel 1:

5

Durch 4 Stunden Erhitzen von Kaliummethacrylat mit 3-Chlorpropyltrimethoxysilan (molares Verhältnis 1,05:1) in Anwesenheit von 1 % nBu₄PCl, 5 % Aceton und 500 ppm 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert.-butylphenol) auf 115 °C wurde nach 10 Filtration ein Rohreaktionsgemisch erhalten, welches zusammengesetzt war aus 5 % Aceton, 94 % 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan und 1 % entsprechendem Disiloxan.

Nach Entfernen des Acetons unter reduziertem Druck führte die 15 Destillation über eine Destillationsbrücke bei einem Blasendruck von 3 mbar (Siedetemperatur 103 °C) zu 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan mit einer Reinheit von 99,6 %. Das Produkt zeigte eine APHA-Farbzahl von 3 und wies lediglich einen leichten Eigengeruch auf. Weder in der 20 Destillationsblase, noch in der Destillationsbrücke oder der Vorlage wurde polymeres Material beobachtet. Die Destillationsausbeute betrug 95 %.

Beispiel 2:

25

Ein wie in Beispiel 1 erhaltenes Rohreaktionsgemisch von 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan wurde nach Entfernung des Acetons über 12 Stunden mit einer Dosierrate von 100 ml/h über eine Kurzwegdestillation vom Typ Leybold-Heraeus KD 3 30 übergetrieben. Durch Einstellung von 140 °C und 4 mbar wurde ein Ablauf von etwa 5 % eingestellt. Wiederum wurde 3-Methacryloxypropylsilan mit einer Reinheit von 99,5 % erhalten, welches geruchlos war und eine APHA-Farbzahl von 6 aufwies. Wiederum wurden im Destillationsapparat, in der Produktvorlage 35 und im Sumpf (Ablauf) keine polymeren Anteile beobachtet.

Beispiel 3 (nicht erfindungsgemäß):

Wie in Beispiel 1 wurde ein Rohreaktionsgemisch von 3-
5 Methacryloxypropylsilan erhalten, mit dem Unterschied, daß
anstelle von 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert.-butylphenol) 1000
ppm 2,6-Di-tert-butyl-4-methyl-phenol eingesetzt wurden.
1 kg dieses Rohproduktes wurde nach Entfernung des Acetons über
eine Destillationsbrücke bei 3 mbar (Siedetemperatur 103 °C)
10 übergetrieben. Nach Erhalt von 30 % des zu erwartenden
Produktes wurde die Destillation abgebrochen, da der
Destillationssumpf geliert war. Das erhaltene Produkt war von
99.3 %iger Reinheit, zeigte eine APHA-Farbzahl von 15 und wies
im GC eine Gehalt von 0,11 % 2,6-Di-tert-butyl-4-methyl-phenol
15 auf. Dieses Beispiel zeigt, daß die hohe Flüchtigkeit des nicht
erfindungsgemäßen Polymerisationsinhibitors zu Produktverlust
führt.

Beispiel 4 (nicht erfindungsgemäß)

20 Wie in Beispiel 1 wurde ein Rohreaktionsgemisch von 3-
Methacryloxypropylsilan erhalten, mit dem Unterschied, daß
anstelle von 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert.-butylphenol) 1000
ppm 2,6-Di-tert-butyl-4-methyl-phenol und 500 ppm N,N'-
25 Diphenyl-p-phenyldiamin eingesetzt wurden.
1 kg dieses Rohproduktes wurde nach Entfernung des Acetons über
eine Destillationsbrücke bei 3 mbar (Siedetemperatur 103 °C)
übergetrieben. Nach Erhalt von 80 % des zu erwartenden
Produktes wurde die Destillation abgebrochen, da der
Destillationssumpf geliert war. Das erhaltene Produkt war von
30 99.3 %iger Reinheit, zeigte eine APHA-Farbzahl von 35 und wies
im GC eine Gehalt von 0,09 % 2,6-Di-tert-butyl-4-methyl-phenol
auf. Daneben zeigte das Produkt einen unangenehmen,
fischartigen Geruch. Dieses Beispiel zeigt, daß neben der
35 Flüchtigkeit des einen Polymerisationsinhibitors auch der

Einsatz eines aminischen, nicht-flüchtigen Polymerisationsinhibitors durch Verfärbung des Produktes und einen unangenehmen Geruch von Nachteil ist.

5 **Beispiel 5 (nicht erfindungsgemäß) :**

Wie in Beispiel 1 wurde ein Rohreaktionsgemisch von 3-Methacryloxypropylsilan erhalten, mit dem Unterschied, daß anstelle von 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert.-butylphenol) 1000 ppm 2,6-Di-tert-butyl-4-(N,N-dimethylaminomethyl)-phenol eingesetzt wurde.

1 kg dieses Rohproduktes wurde nach Entfernung des Acetons über eine Destillationsbrücke bei 3 mbar (Siedetemperatur 103 °C) übergetrieben. Das erhaltene Produkt war von 99.5 %iger Reinheit, zeigte eine APHA-Farbzahl von 40 und wies einen unangenehmen, fischartigen Geruch auf. Dieses Beispiel zeigt, daß der Einsatz eines aminhaltigen phenolischen Polymerisationsinhibitor durch Verfärbung des Produktes und einen unangenehmen Geruch von Nachteil ist.

20 In Tabelle 1 sind die Beobachtungen bei den Destillation weiterer Rohreaktionsgemische von (Meth)acryloxyalkylsilanen, die jeweils durch die Umsetzung entsprechender Halogenalkylsilane mit (Meth)Acrylsäuresalzen erhalten wurden, 25 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Nr	Zielprodukt	Inhibitor ^{a)}	Dest. ^{b)}	Reinheit	Geruch ^{c)}	APHA
6	Methacryloxyethyl-trimethoxysilan ^{d)}	500 ppm Ionox 220	DB	99,2	N	5
7	Methacryloxyethyl-trimethoxysilan ^{d)}	500 ppm Ionox 220	DSV	99,1	N	8
8 ^{e)}	Methacryloxyethyl-trimethoxysilan ^{d)}	1000 ppm BHT + 500 ppm DPPA	DB	99,4 ^{f)}	A	28
9 ^{e)}	Methacryloxyethyl-trimethoxysilan ^{d)}	1000 ppm BHT + 500 ppm DPPA	DSV	98,7 ^{g)}	A	35

10 ^e)	Methacryloxyethyl- trimethoxysilan ^b)	1000 ppm Ethanox 703	DB	98,5	A	40
11 ^e)	Methacryloxyethyl- trimethoxysilan ^b)	1000 ppm Ethanox 703	DSV	98,4	A	45
12	Acryloxyethyl(di- methyl)methoxysilan ^h)	500 ppm Ionoxy 220	DB	98,9	N	8
13	Acryloxyethyl(di- methyl)methoxysilan ^h)	500 ppm Ionoxy 220	DSV	98,5	N	12
14 ^e)	Acryloxyethyl(di- methyl)methoxysilan ^h)	1000 ppm BHT + 500 ppm DPPA	DB	98,9 ⁱ	A	28
15 ^e)	Acryloxyethyl(di- methyl)methoxysilan ^h)	1000 ppm BHT + 500 ppm DPPA	DSV	98,1 ^g	A	33
16	Methacryloxyethyl(di- methoxy)methylsilan ^j)	500 ppm Ionoxy 220	DB	98,7	N	5
17	Methacryloxyethyl(di- methoxy)methylsilan ^j)	500 ppm Ionoxy 220	DSV	98,3	N	14
18 ^e)	Methacryloxyethyl(di- methoxy)methylsilan ^j)	1000 ppm Ethanox 703	DB	99,3 ^k	A	35
19 ^e)	Methacryloxyethyl(di- methoxy)methylsilan ^j)	1000 ppm Ethanox 703	DSV	98,7 ^g	A	38
20	Methacryloxyethyl-(diethoxy)methylsilan ¹⁾	500 ppm Ionoxy 220	DSV	98,1	N	12
21 ^e)	Methacryloxyethyl-(diethoxy)methylsilan ¹⁾	1000 ppm BHT + 500 ppm DPPA	DSV	98,1 ^g	A	26
22 ^e)	Methacryloxyethyl-(diethoxy)methylsilan ¹⁾	1000 ppm Ethanox 703	DSV	98,2 ^g	A	36

^{a)} Ionoxy 220: 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert-butylphenol), BHT:

2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, DPPA: N,N'-Diphenyl-p-phenylen-diamin, Ethanox 703: 2,6-Di-tert-butyl-4-(N,N-

dimethylaminomethyl)phenol

^{b)} DB: Destillationsbrücke; DSV: Dünnschichtverdampfer

- j) Hergestellt aus Kaliummethacrylat + Chlormethyl-(dimethoxy)methylsilan
- k) Nach Erhalt von 70 % Destillat ist Destillationssumpf geliert.
- 5 1) Hergestellt aus Kaliummethacrylat + Chlormethyl-(diethoxy)methylsilan

Stabilisierungseffizienz:

Um die Effizienz der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel

- 10 I zur Stabilisierung von ungesättigte Gruppen tragenden Organosiliziumverbindungen der Formel II zu untersuchen, wurden unstabilisierte Rohansätze aus Synthesen verschiedener ungesättigter Organosiliziumverbindungen mit verschiedenen Stabilisator(-Kombination-)en sowohl an Luft als auch unter
- 15 Argon versetzt und geprüft, nach wie langer Zeit die Rohmischungen bei 140 bzw. 150 °C unter Polymerisation gelieren.

Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen 2 und 3 zusammengefasst:

20

Tabelle 2: Stabilisierung von 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (Rohansatz wie in Beispiel 1, allerdings ohne Stabilisator hergestellt) unter Argon.

Nr.	Stabilisator	Ergebnis (geliert nach)
23 ^{a)}	0,025 % 4,4-Methylen-bis(2,6-di-tert.-butylphenol)	32 h bei 150 °C
24 ^{b)}	0,05 % 2,6-Di-tert.-butyl-4-N-dimethylaminomethylen-phenol	10 h bei 150 °C
25 ^{b)}	0,05 % 2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phenol	4 h bei 150 °C
26 ^{b)}	0,05 % 2,6-Di-tert.-butyl-4-N-dimethylaminomethylen-phenol + 0,05 % N,N'-Diphenyl-p-phenylen-diamin	18 h bei 150 °C
27 ^{b)}	0,05 % 2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phenol + 0,05 % N,N'-Diphenyl-p-phenylen-diamin	12 h bei 150 °C

25

a) Erfindungsgemäß

b) Nicht erfindungsgemäß

Aus dieser Tabelle geht klar hervor, dass die erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen der Formel I eine deutliche Verbesserung der thermischen Stabilität einer Rohlösung von 3-Methacryloxypropyltrimethoxsilan bewirken, verglichen mit den bekannten Verbindungen 2,6-Di-tert.-butyl-4-N-dimethylaminomethylen-phenol und 2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phenol, auch wenn diese zusammen mit einem weiteren Inhibitor zusammen eingesetzt werden.

Die Versuche 23 - 27 wurden bei 140 °C unter einer Luftatmosphäre wiederholt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

15

Tabelle 3: Stabilisierung von 3-Methacryloxypropyltrimethoxsilan an Luft.

No.	Stabilisator	Ergebnis (gekennzeichnet nach)
28 ^{a)}	0,025 % 4,4-Methylen-bis(2,6-di-tert.-butylphenol)	72 h bei 140 °C
29 ^{b)}	0,05 % 2,6-Di-tert.-butyl-4-N-dimethylaminomethylen-phenol	45 h bei 140 °C
30 ^{b)}	0,05 % 2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phenol	30 h bei 140 °C
31 ^{b)}	0,05 % 2,6-Di-tert.-butyl-4-N-dimethylaminomethylen-phenol + 0,05 % N,N'-Diphenyl-p-phenylen-diamin	65 h bei 140 °C
32 ^{b)}	0,05 % 2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phenol + 0,05 % N,N'-Diphenyl-p-phenylen-diamin	42 h bei 150 °C

20 a) Erfindungsgemäß

b) Nicht erfindungsgemäß

Wieder zeigt sich, dass die erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen der allgemeinen Formel I die beste Stabilisierung bewirken.

Vorteile der Erfindung:

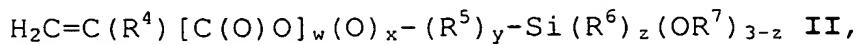
- Die notwendige Menge an Verbindung der Formel I zur Stabilisierung von ungesättigten (siliziumhaltigen) Verbindungen ist geringer, als dies bei bekannten Verbindungen der Fall ist.
- Der stabilisierende Effekt ist dauerhafter.
- Die deutlich verbesserte Qualität der Produkte der Formel II hinsichtlich Farbe und Geruch bei Einsatz der Verbindungen der Formel I

10 -

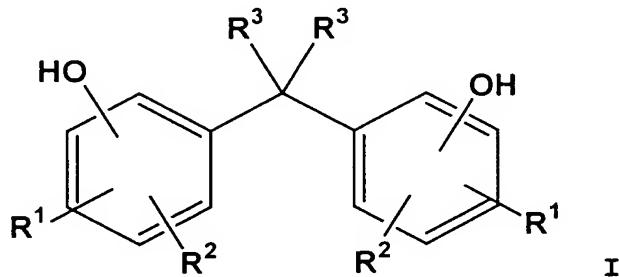
· Patentansprüche:

1. Verfahren zur Stabilisierung von ungesättigte Gruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen der Formel **II**

5



während der Herstellung und/oder Destillation und/oder Lagerung, wobei R^4 ein Wasserstoffatom oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen darstellt, R^5 einen linearen, zyklischen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1-40 Kohlenstoffatomen darstellt, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome, ausgewählt aus den Elementen Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphor, enthalten kann, R^6 und R^7 lineare, zyklische oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1-10 Kohlenstoffatomen bedeuten und w die Werte 0 oder 1, x die Werte 0 oder 1, y die Werte 0 oder 1 und z die Werte 0, 1 oder 2 annehmen können, wobei w und x nicht beide gleichzeitig 1 sein dürfen, wobei die Verbindungen der Formel **II** erhalten wurden durch Umsetzung eines Halogenalkylsilans mit einem Salz einer ungesättigten organischen Säure, mit Verbindungen der allgemeinen Formel **I**



25

wobei R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene lineare oder verzweigte Alkylketten mit 1-20 Kohlenstoffatomen bedeuten und die Reste R^3 gleiche oder verschiedene Substituenten, ausgewählt aus den Gruppen Wasserstoff oder lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 - 20, darstellen.

2. Verfahren nach zur Stabilisierung von ungesättigte Gruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen der Formel II nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der 5 Verbindung der Formel I um eine Verbindung der Formel I um 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert.-butylphenol) handelt.

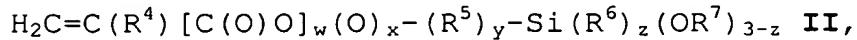
3. Verfahren nach zur Stabilisierung von ungesättigte Gruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen der Formel II nach 10 Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Verbindung der Formel II um 3-
Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-
Methacryloxypropyl(dimethoxy)methylsilan,
Methacryloxyethyltrimethoxysilan,
15 Methacryloxyethyltriethoxysilan,
Methacryloxyethyl(dimethoxy)methylsilan,
Methacryloxyethyl(diethoxy)methylsilan,
Methacryloxyethyl(dimethyl)methoxysilan,
Methacryloxyethyl(dimethyl)ethoxysilan,
20 oder die entsprechenden Acrylverbindungen handelt

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge der eingesetzten stabilisierenden Verbindung der Formel I 0,005 - 1 Gewichtsprozent der organischen Siliziumverbindung 25 der Formel II entspricht.

Zusammenfassung**Verfahren zur Stabilisierung ungesättigter Organosiliziumverbindungen**

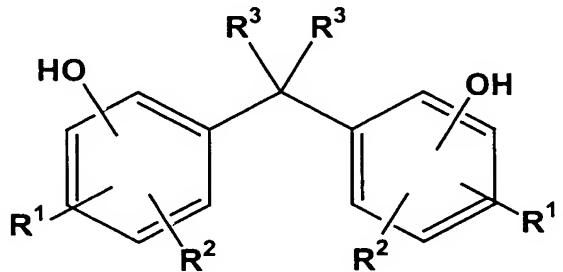
5

Verfahren zur Stabilisierung von ungesättigte Gruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen der Formel **II**



10

während der Herstellung und/oder Destillation und/oder Lagerung, wobei R^4 ein Wasserstoffatom oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen darstellt, R^5 einen linearen, zyklischen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1-40 Kohlenstoffatomen darstellt, R^6 und R^7 lineare, zyklische oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1-10 Kohlenstoffatomen bedeuten und w die Werte 0 oder 1, x die Werte 0 oder 1, y die Werte 0 oder 1 und z die Werte 0, 1 oder 2 annehmen können, wobei w und x nicht beide gleichzeitig 1 sein dürfen, wobei die Verbindungen der Formel **II** erhalten wurden durch Umsetzung eines Halogenalkylsilans mit einem Salz einer ungesättigten organischen Säure, mit Verbindungen der allgemeinen Formel **I**



25

wobei R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene lineare oder verzweigte Alkylketten mit 1-20 Kohlenstoffatomen bedeuten und die Reste R^3 gleiche oder verschiedene Substituenten,

ausgewählt aus den Gruppen Wasserstoff oder lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 - 20, darstellen.